

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



2004

(43) Date de la publication internationale
7 août 2003 (07.08.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/064324 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C01G 23/053

F-44300 NANTES (FR). **PIFFARD, Yves** [FR/FR]; 13,
rue du Pont de Forge, F-44240 LA CHAPELLE SUR
ERDRE (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR03/00106

(74) Mandataires : **SUEUR, Yvette** etc.; Cabinet Sueur &
L'Helgoualch, 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris
(FR).

(22) Date de dépôt international :
14 janvier 2003 (14.01.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/01055 29 janvier 2002 (29.01.2002) FR

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 PARIS
(FR).

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR),
brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BRO-
HAN, Luc** [FR/FR]; 13, allée des Petits Muriers, Le
Petit Porticq, F-44240 LA CHAPELLE SUR ERDRE
(FR). **SUTRISNO, Hari** [ID/ID]; JLn. LAWU N° 3
BOLOREJO, TULUNGAGUNG, JATIM (ID). **JOU-
BERT, Olivier** [FR/FR]; 14, rue du Marais, F-44830
BRAINS (FR). **CALDES-ROUILLON, Maria Teresa**
[FR/FR]; 31, rue de Goulphar, F-44300 NANTES (FR).
PUZENAT, Eric [FR/FR]; 2, allée de l'Erdre, F-44000
NANTES (FR). **ROUET, Annabelle** [FR/FR]; 11, quai
de la Jonelière, Résidence Le Clos de l'Erdre, appt 6051,

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: TITANIUM OXIDE-BASED SOL-GEL POLYMER

(54) Titre : POLYMERE SOL-GEL A BASE D'OXYDE DE TITANE

(57) Abstract: The invention relates to a titanium oxide-based polymer composition. The inventive composition comprises a $\text{TiO}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z$ ($x+y+z=3$) titanium oxide-based polymer in the form of a gel or sol. Said polymer, which has a one-dimensional (1D) structure, is made from concentrically-wound fibres having a periodicity, which is deduced from the spacing between said fibres, of between 3.5 Å and 4 Å. Each fibre comprises TiO_6 octahedrons and each TiO_6 octahedron shares two opposite edges with two adjacent octahedrons (2×2.92 Å) in order to form infinite chains which develop along the axis of a fibre. According to the invention, two adjacent chains form double lines as a result of the shared edges (2×3.27 Å). The inventive polymer is suitable for use as a photosensitive element in a photovoltaic cell, such as a sunscreen for a window.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition de polymère à base d'oxyde de titane. La composition comprend par un polymère à base d'oxyde de titane $\text{TiO}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z$ ($x+y+z=3$), sous forme d'un gel ou d'un sol. Le polymère a une structure à caractère unidimensionnel 1D et il est constitué de fibres enroulées concentriquement, avec une périodicité, déduite de l'espacement entre les fibres, entre 3,5 Å et 4 Å. Chaque fibre est constituée par des octaèdres TiO_6 . Chaque octaèdre TiO_6 partage deux arêtes opposées avec deux octaèdres adjacents ($2 \times 2,92$ Å) pour former des chaînes infinies qui se développent selon l'axe d'une fibre. Deux chaînes adjacentes forment des doubles files par mise en commun d'arêtes ($2 \times 3,27$ Å). Le polymère est utile comme élément photosensible d'une cellule photovoltaïque, comme filtre solaire pour une vitre.

WO 03/064324 A2

Polymère sol-gel à base d'oxyde de titane

La présente invention concerne une composition de polymère à base d'oxyde de titane, son utilisation comme élément semi-conducteur dans une cellule photovoltaïque, ainsi qu'un procédé pour sa préparation.

5 Les cellules photovoltaïques convertissent l'énergie solaire en électricité en exploitant l'effet photovoltaïque qui existe à l'interface d'une jonction p-n entre deux semi-conducteurs. On a utilisé des semi-conducteurs à base de silicium, mais le coût élevé de la matière première n'est pas
10 favorable au développement industriel de telles cellules. On a alors remplacé le silicium par l'oxyde de titane TiO_2 qui est un semi-conducteur bon marché et qui a des propriétés photo catalytiques stables. Ses applications dans le domaine photovoltaïque sont cependant limitées car il n'absorbe que
15 dans un domaine étroit du spectre solaire, en raison d'une largeur de bande interdite élevée. Ce domaine correspond à la partie UV et couvre moins de 10% de la totalité du spectre solaire. Une solution a consisté à recouvrir la surface de l'oxyde de titane par un agent photo-sensibilisateur pour
20 étendre son domaine de photo-activité dans la région du spectre solaire. Cette technique a été mise en œuvre notamment à l'aide de complexe de ruthénium polypyridinique comme agent photo-sensibilisateur (US-5,084,365) et elle a permis d'atteindre des efficacités de l'ordre de 12%. Les
25 cellules contenant comme semi-conducteur l'oxyde de titane activé par un agent photo-sensibilisateur ont un prix de revient inférieur à celui des cellules photovoltaïque de la technique antérieure. Mais leur durée de fonctionnement qui est d'environ 10 ans est nettement plus faible que celle des
30 cellules au silicium monocristallin (qui est de l'ordre de 20 ans), et leur efficacité est moindre.

Les inventeurs ont maintenant trouvé que les performances d'un oxyde de titane utilisé comme semi-conducteur dans une cellule photovoltaïque pouvaient être optimisées par
35 un contrôle à l'échelle microstructurale ou mésostructurale de la morphologie. Le but de la présente invention est donc de fournir un oxyde de titane particulier présentant des

performances améliorées lorsqu'il est utilisé comme élément semi-conducteur d'une cellule photovoltaïque.

C'est pourquoi la présente invention a pour objet une composition à base d'oxyde de titane, un procédé pour sa
5 préparation, ainsi qu'une cellule photovoltaïque qui le contient comme élément semi-conducteur.

La composition selon la présente invention est constituée essentiellement par un polymère à base d'oxyde de titane qui peut être représenté par la formule $\text{TiO}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z$ dans
10 laquelle $x+y+z=3$, sous forme d'un gel ou sous forme d'un sol. Elle est caractérisée en ce que :

- le polymère a une structure à caractère unidimensionnel 1D et il est constitué de fibres enroulées concentriquement, avec une périodicité, déduite de l'espacement entre
15 les fibres, entre 3,5 Å et 4 Å ;
- chaque fibre est constituée par des octaèdres TiO_6 ,
- chaque octaèdre TiO_6 partage deux arêtes opposées avec deux octaèdres adjacents ($2 \times 2,92$ Å) pour former des chaînes infinies qui se développent selon l'axe d'une fibre,
- 20 - deux chaînes adjacentes forment des doubles files par mise en commun d'arêtes ($2 \times 3,27$ Å).

La structure à caractère unidimensionnel du polymère $\text{TiO}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z$ (désigné ci-après par polymère TiO) est détectée par microscopie électronique à transmission. La
25 structure des chaînes est mise en évidence par une analyse EXAFS (Extended X rays Absorptions Fine Structure, ou spectroscopie d'absorption de rayons X).

Une composition de polymère selon l'invention (désignée ci-après par composition de polymère TiO) peut être
30 translucide ou présenter une coloration. La composition est translucide lorsqu'elle est à l'abri de la lumière et que le titane est essentiellement sous la forme Ti^{4+} , le polymère correspondant alors à la formule $\text{TiO}(\text{OH})_2$. Lorsque le titane se trouve essentiellement sous la forme Ti^{3+} dans le polymère
35 TiO , il existe une large bande d'absorption dans le domaine visible (entre 400 et 850 nm), qui se traduit par une coloration violette, bleue, bleu nuit, ou verte de la composition. La coloration évolue avec la proportion en Ti^{3+} . Elle passe du violet pour les faibles concentrations en Ti^{3+}

au vert pour les fortes concentrations. Lorsque tout le titane est sous forme Ti^{3+} , le polymère TiO correspond à la formule $TiO(OH)(H_2O)$.

Une composition de polymère TiO selon l'invention peut être obtenue à partir de $TiOCl_2$. Le composé $TiOCl_2$ étant très hygroscopique, il est utilisé sous forme $TiOCl_2 \cdot yHCl$, c'est-à-dire en solution dans une solution d'acide chlorhydrique concentrée. La solution d' HCl concentrée est avantageusement une solution aqueuse environ 2 M. La concentration en $TiOCl_2$ dans cette solution est de préférence entre 4 M et 5 M.

Selon un premier mode de réalisation, la composition de polymère TiO selon l'invention peut être obtenue sous forme oxydée dans laquelle le titane est au degré d'oxydation Ti^{4+} , par un procédé qui consiste à :

- préparer une solution de $TiOCl_2$ dans du diméthylformamide (DMF) en introduisant $TiOCl_2 \cdot yHCl$ dans le DMF, dans des proportions telles que la concentration en atomes de Ti (C_{Ti}) soit inférieure à 2 M,
- porter la solution ainsi obtenue à une température entre la température ambiante et $90^\circ C$, et
- maintenir la solution à cette température pendant une certaine durée.

La durée du maintien en température qui dépend de la température. Par exemple, lorsque la solution est maintenue à $65^\circ C$, une durée de 24 h est suffisante.

Le polymère $TiO(OH)_2$ ainsi obtenu peut être transformé dans sa forme réduite dans laquelle au moins une partie du titane est au degré d'oxydation Ti^{3+} , par une irradiation UV (par exemple à $\lambda = 360$ nm) de la composition sous atmosphère inerte, qui provoque une coloration (violette, bleue ou verte suivant la concentration en Ti^{3+}), cette coloration étant maintenue lorsque l'irradiation cesse.

La composition de polymère TiO est obtenue sous forme d'une solution colloïdale ou sol dans DMF lorsque C_{Ti} est inférieur à 1 M, et sous forme de gel lorsque C_{Ti} est supérieur à 1 M.

Dans un deuxième mode de réalisation, la composition de polymère TiO de l'invention est obtenue directement sous forme réduite dans laquelle au moins une partie du titane est

au degré d'oxydation Ti^{+3} , par un procédé qui consiste à réduire $TiOCl_2$ à l'aide d'une espèce qui est oxydable à un potentiel inférieur à $-0,05$ V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. A titre d'exemple, on peut citer les métaux au degré d'oxydation 0 tels que Ni, Fe, Al, Cr, Zr, Ti, Nb, Cs, Rb, Na, K, Li, La, Ce, les composés ioniques dans lesquels le cation est choisi parmi V^{2+} , Ti^{2+} et Cr^{2+} , et les composés ioniques dans lesquels l'anion est choisi parmi $S_2O_3^{2-}$, H^- , et S_2^{2-} . Le zinc est particulièrement préféré. Dans ce cas, la composition de polymère TiO selon l'invention est obtenue avec une coloration. Si elle est ensuite soumise à une irradiation par un rayonnement UV, la teneur en espèce Ti^{3+} augmente, et sa coloration évolue du violet au bleu, puis au vert à mesure que la teneur en ions Ti^{3+} augmente.

Une première variante du procédé de préparation mettant en œuvre une réduction par une espèce oxydable consiste à préparer une solution de $TiOCl_2$ dans du diméthylformamide (DMF) à partir de $TiOCl_2 \cdot yHCl$, telle que la concentration en atomes de Ti (C_{Ti}) soit inférieure à 2 M, à ajouter l'espèce oxydable, à porter la solution à une température entre la température ambiante et $90^\circ C$, et à maintenir la solution à cette température pendant une certaine durée, qui dépend de la température.

Une seconde variante du procédé de préparation mettant en œuvre une réduction par une espèce oxydable consiste à introduire l'espèce oxydable dans une solution $TiOCl_2 \cdot yHCl$ dans laquelle C_{Ti} est inférieure à 2 M, et à maintenir le milieu réactionnel à une température entre la température ambiante et $90^\circ C$.

Dans les deux variantes, le métal est introduit de préférence sous forme de copeaux. Le composé ionique peut être introduit sous forme de poudre, de liquide ou de gaz.

Lorsqu'une composition selon l'invention est préparée par un procédé utilisant le DMF, elle contient du chlorure de diméthylammonium et de l'acide formique. Ces constituants peuvent être détectés notamment par une analyse RMN du proton (1H), qui permet également d'en déterminer la quantité. Lorsqu'elle la concentration C_{Ti} dans le mélange réactionnel initial est inférieur à 1 M, la composition est une solution

colloïdale de polymère non réticulé dans le DMF. Lorsque la concentration initiale C_{Ti} est supérieure à 1 M, le polymère est réticulé et la composition est sous forme de gel.

Lorsqu'une composition selon l'invention est préparée
5 selon la seconde variante du procédé mettant en œuvre une réduction par une espèce oxydable, c'est-à-dire en l'absence de DMF, ladite composition est une solution colloïdale de polymère non réticulé dans l'eau lorsque C_{Ti} est inférieure à 1 M. Lorsque C_{Ti} est supérieure à 1 M, le polymère est
10 réticulé et la composition est sous forme de gel.

Quel que soit le procédé mis en œuvre pour obtenir la forme réduite du polymère présentant une coloration, la forme oxydée peut être obtenue en soumettant la composition de polymère à une oxydation à l'air, de sorte qu'il reprend son
15 aspect translucide.

Une composition de polymère TiO selon l'invention présente un caractère photochrome. Lorsqu'elle est obtenue sous forme de gel, elle peut être utilisée avantageusement dans une cellule photovoltaïque dans laquelle la matière
20 active de la photo-anode est la composition contenant la forme réduite Ti^{3+} , et la matière active de la photo-cathode est une composition contenant la forme oxydée Ti^{4+} .

Une composition de l'invention peut en outre être utilisée pour la production de vitrages filtrant le soleil.
25 Une vitre recouverte d'une composition de l'invention sous forme d'un gel reste translucide lorsqu'elle est à l'abri du soleil. Sous l'effet de l'irradiation par la lumière visible, la vitre prend une coloration bleu nuit. Ce phénomène peut être rendu réversible par application d'un potentiel
30 permettant une oxydation.

La présente invention est décrite plus en détail par les exemples suivants qui sont donnés pour illustration et auxquels elle n'est cependant pas limitée.

Exemple 1

35 On a introduit dans un tube à essais 10 ml de DMF et 4 ml d'une solution de $TiOCl_2$ 4,3 M dans l'acide chlorhydrique 2M, sous atmosphère inerte de N_2 . Après avoir fermé le tube, on l'a placé dans une étuve à 65°C et on l'a main-

tenu à cette température pendant 24 heures. Ensuite, on a laissé refroidir et on a constaté l'apparition d'un gel transparent à température ambiante.

La présence de chlorure de diméthylammonium et d'acide formique est détectée par RMN du ^1H et du ^{13}C , par IR et par Raman.

Après avoir été exposé à la lumière visible, le gel a pris une coloration bleu intense, qui résulte de la réduction de Ti^{4+} en Ti^{3+} . Ce phénomène est réversible et par ouverture du tube, il se produit une oxydation en présence de l'oxygène de l'air, et le gel redevient transparent après quelques minutes.

L'image de haute résolution, obtenue par microscopie électronique à transmission, montre que la structure du polymère $\text{TiO}(\text{OH})_2$ obtenu présente un caractère unidimensionnel 1D. Les fibres du polymère sont enroulées concentriquement à la manière d'une boule de coton. La présence d'un désordre important dans la direction perpendiculaire à l'empilement des fibres se manifeste sur le cliché de diffraction par la présence de taches lenticulaires diffuses. La périodicité, déduite de l'espacement entre les fibres, peut être estimée à 3,5-4 Å.

Exemple 2

On a reproduit le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, pour plusieurs préparations, en faisant varier uniquement la concentration C_{Ti} dans le tube à essais. Chaque tube à essai, rempli sous air ou sous N_2 , a été soumis à un traitement thermique analogue à celui de l'exemple 1.

La formation d'un gel a été constatée uniquement pour des concentrations C_{Ti} entre 1 M et 2 M. Pour des concentrations $C_{\text{Ti}} < 1 \text{ M}$, le mélange reste liquide et il est constitué par une solution colloïdale du polymère. Pour des concentrations $C_{\text{Ti}} > 2 \text{ M}$, il se forme un produit blanc opaque contenant une phase polymérique transparente et un précipité blanc amorphe, ou un précipité blanc d'anatase pour les concentrations très élevées.

Exemple 3

Les propriétés optiques de divers échantillons ont été mesurées pour divers états d'irradiation. A cet effet, on a préparé quatre échantillons sous air ou sous azote, à partir d'une solution de TiOCl_2 identique à celle utilisée dans l'exemple 1 :

N°	C_{Ti} (mol/l)	Vol. " TiOCl_2 "	Vol. DMF	O_2	N_2
1	1,6 M	1,3 ml	2,15 ml	X	
2	1,6 M	1,3 ml	2,15 ml		X
3	1,45 M	1,1 ml	2,15 ml	X	
4	1,45 M	1,1 ml	2,15 ml		X

Dans une première série d'essais, on a soumis une fraction de chacune des solutions 1 à 4 à une irradiation UV ($\lambda = 360 \text{ nm}$) pendant 180 heures.

10 Dans une seconde série d'essais, on a soumis une fraction de chacune des solutions 1 à 4 à un traitement thermique à 65°C pendant 15 heures, et l'on a ensuite soumis chaque fraction à une irradiation UV ($\lambda = 360 \text{ nm}$) pendant 180 heures.

15 Les figures 1 à 4 représentent les spectres d'absorption optique des solutions après différents traitements. L'absorption A est indiquée en ordonnée, en unités arbitraires. La longueur d'onde λ , en nanomètres, est donnée en abscisse. Sur chacune des figures, les spectres d'une solution sont représentés par les signes suivants :

Solution 1	Solution 2	Solution 3	Solution 4
•	▲	o	Δ

La figure 1 représente le spectre d'absorption optique de la fraction non traitée de chacune des solutions 1 à 4. Les quatre spectres sont quasiment identiques et montrent qu'il n'y a pas d'absorption dans le domaine visible et que l'influence de la concentration et de l'atmosphère de conditionnement est négligeable.

La figure 2 représente le spectre d'absorption optique de la fraction de chacune des solutions 1 à 4 soumise à irradiation UV pendant 180 heures. Les spectres indiquent la

présence d'une forte absorption qui s'étend sur un large domaine du visible, ainsi qu'un faible déplacement du front d'absorption vers des longueurs d'onde plus courtes.

La figure 3 représente le spectre d'absorption optique de la fraction de chacune des solutions 1 à 4 soumise à un chauffage à 65°C pendant 15 heures. Les spectres indiquent un faible déplacement du front d'absorption vers des longueurs d'onde plus courtes, par rapport aux spectres des solutions initiales non traitées.

La figure 4 représente le spectre d'absorption optique de la fraction de chacune des solutions 1 à 4 soumise à un chauffage à 65°C pendant 15 heures, puis à une irradiation UV pendant 15 heures. Les spectres indiquent une large bande d'absorption dans le domaine visible. L'absorption est plus importante pour le gel et son maximum se déplace vers des longueurs d'ondes plus grandes que dans le cas des solutions initiales correspondantes.

La structure du gel de polymère $\text{TiO}(\text{OH})_2$ a été caractérisée par une analyse EXAFS au seuil K du titane. Les résultats de l'affinement donnent le nombre N d'atomes voisins, la distance R entre un atome absorbant et ses voisins, le facteur de Debye-Waller σ , le décalage en énergie ΔE_0 et le résidu ρ . Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous.

$\text{TiO}(\text{OH})_2$	N	R(Å)	$\sigma \cdot 10^2(\text{Å})$	$\Delta E_0(\text{eV})$	$\rho(\%)$
Ti-O	3,91	1,89	1,3	0,48	
Ti-O	2,08	1,98	2,8	0,00	2,32
Ti-Ti	2,28	2,92	6,3	2,84	
Ti-Ti	1,71	3,27	1,7	6,85	

La structure idéalisée du ruban de polymère de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ qui présente un caractère 1D, est représentée sur la figure 5 (B). Elle est comparable à la structure observée pour la Hollandite. Chaque octaèdre TiO_6 partage deux arêtes opposées avec deux octaèdres adjacents (2,92 Å) pour former des chaînes infinies se développant selon l'axe de la fibre. Deux chaînes adjacentes forment des doubles files par mise en commun d'arêtes (2 x 3,27 Å). En raison de l'écart du nombre

réel de voisins et la valeur idéale "2", le polymère obtenu peut être réticulé tel que représenté sur la figure 5 (A).

Exemple 4

On a préparé 4 solutions à partir en introduisant dans le DMF une solution de TiOCl_2 dans HCl concentré, en quantités telles que les concentrations C_{Ti} soient respectivement de 0,03 M, 0,04 M, 0,05 M et 0,06 M. A 3 ml de chacune de ces solutions, on a ajouté 100 mg de copeaux de zinc.

On a suivi le changement de coloration dans le temps en mesurant l'absorption des échantillons à l'aide du spectromètre d'absorption UV-Vis-NIR Cary entre 300 et 1200 nm. Les spectres d'absorption sont représentés sur les figures 6 et 7. L'absorption ABS est indiquée en ordonnée (unités arbitraires). La longueur d'onde λ est indiquée en abscisse (nm). Les spectres montrent qu'il se forme, entre $t = 0$ min et $t = 500$ min (fig. 6), un pic d'absorption à 550 nm qui augmente au cours du temps, et qui est accompagné de trois épaulements, à 630 nm, à 740 nm et aux environs de 900 nm. Au delà de 500 min (fig. 7), ce pic tend à disparaître et laisse place à une large bande d'absorption comprise entre 630 et 740 nm. Au bout de 3150 min, soit plus de 2 jours, l'absorption est importante quelque soit la longueur d'onde dans le domaine du visible. Deux pics ressortent cependant à 550 nm et à 710 nm.

25

Revendications

1. Composition de polymère constituée essentiellement par un polymère à base d'oxyde de titane qui peut être représenté par la formule $\text{TiO}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z$ dans laquelle
5 $x+y+z=3$, sous forme d'un gel ou sous forme d'un sol, caractérisée en ce que :

- le polymère a une structure à caractère unidimensionnel 1D et il est constitué de fibres enroulées concentriquement, avec une périodicité, déduite de
10 l'espacement entre les fibres, entre 3,5 Å et 4 Å ;
- chaque fibre est constituée par des octaèdres TiO_6 ,
- chaque octaèdre TiO_6 partage deux arêtes opposées avec deux octaèdres adjacents ($2 \times 2,92$ Å) pour former des chaînes infinies qui se développent selon l'axe d'une fibre,
- 15 - deux chaînes adjacentes forment des doubles files par mise en commun d'arêtes ($2 \times 3,27$ Å).

2. Composition de polymère selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est translucide et qu'elle contient le titane du polymère sous forme oxydée Ti^{4+} .

20 3. Composition de polymère selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle a une coloration violette, bleue ou verte et au moins une partie du titane du polymère est sous forme Ti^{3+} .

4. Procédé de préparation d'une composition selon la
25 revendication 2, caractérisé en ce qu'il consiste à :

- préparer une solution de TiOCl_2 dans du diméthylformamide (DMF) en introduisant dans le DMF, du TiOCl_2 dissous dans une solution aqueuse concentrée en HCl , dans des proportions telles que la concentration en atomes de
30 Ti (C_{Ti}) soit inférieure à 2 M,
- porter la solution ainsi obtenue à une température entre la température ambiante et 90°C , et
- maintenir la solution à cette température pendant une certaine durée.

35 5. Procédé de préparation d'une composition selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il consiste à :

- préparer une solution de TiOCl_2 dans du diméthylformamide (DMF) en introduisant dans le DMF, du TiOCl_2 dissous dans une solution aqueuse concentrée en HCl ,

dans des proportions telles que la concentration en atomes de Ti (C_{Ti}) soit inférieure à 2 M,

- porter la solution ainsi obtenue à une température entre la température ambiante et 90°C, et
- 5 - maintenir la solution à cette température pendant une certaine durée,
- soumettre la composition obtenue à une irradiation UV sous atmosphère inerte.

6. Procédé de préparation d'une composition selon la
10 revendication 3, caractérisé en ce qu'il consiste à réduire $TiOCl_2$ dans de l'acide chlorhydrique concentré, à l'aide d'une espèce qui est oxydable à un potentiel inférieur à - 0,05 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce
15 que l'espèce oxydable est choisie parmi les métaux au degré d'oxydation 0 tels que Ni, Fe, Al, Cr, Zr, Ti, Nb, Cs, Rb, Na, K, Li, La, Ce, les composés ioniques dans lesquels le cation est choisi parmi V^{2+} , Ti^{2+} et Cr^{2+} , et les composés ioniques dans lesquels l'anion est choisi parmi $S_2O_3^{2-}$, H^- , et
20 S_2^{2-} .

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le métal est le zinc.

9. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape d'irradiation UV sous
25 atmosphère inerte.

10. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il consiste à préparer une solution de $TiOCl_2$ dans du diméthylformamide (DMF) à partir d'une solution de $TiOCl_2$ dans HCl concentré, la concentration en atomes de Ti (C_{Ti}) de
30 la solution étant inférieure à 2 M, à ajouter l'espèce oxydable, à porter la solution à une température entre la température ambiante et 90°C, et à maintenir la solution à cette température.

11. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce
35 qu'il consiste à introduire l'espèce oxydable dans une solution de $TiOCl_2$ dans l'acide chlorhydrique concentré dans laquelle C_{Ti} est inférieure à 2 M, et à maintenir le milieu réactionnel à une température entre la température ambiante et 90°C.

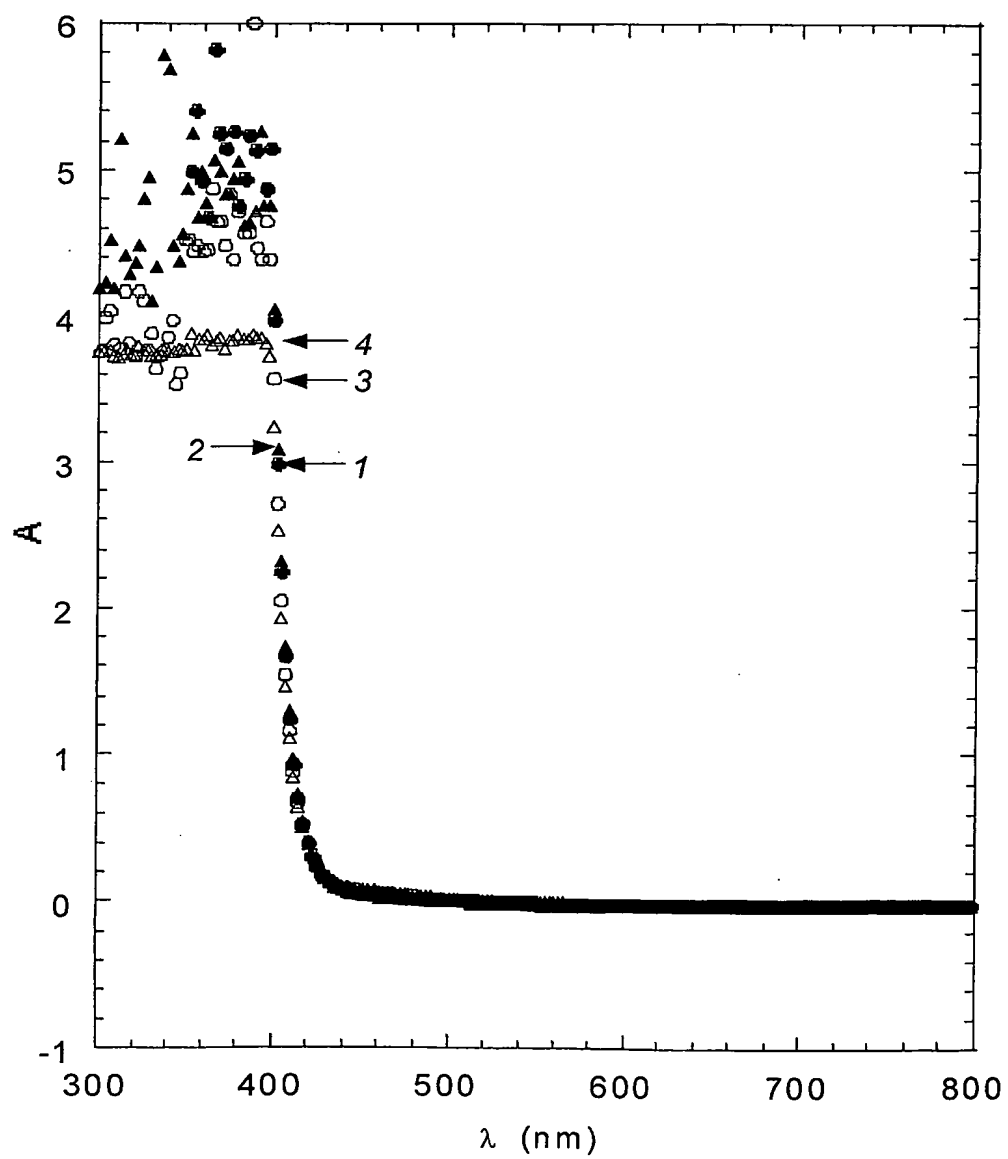
12. Procédé selon l'une des revendications 4 ou 6, caractérisé en ce que C_{Ti} est inférieur à 1 M pour l'obtention d'une composition sous forme de sol.

13. Procédé selon l'une des revendications 4 ou 6, caractérisé en ce que C_{Ti} est supérieur à 1 M pour l'obtention d'une composition sous forme de gel.

14. Cellule photovoltaïque comprenant une photo-anode et une photo-cathode dans un électrolyte, caractérisée en ce que la photo-anode comprend une plaque de verre conducteur revêtue d'une couche d'une composition selon la revendication 1 sous forme de gel contenant le titane du polymère sous forme Ti^{3+} et la photo-cathode est une plaque de verre conducteur revêtue d'une couche de composition selon la revendication 1 sous forme de gel contenant le titane sous forme Ti^{4+} .

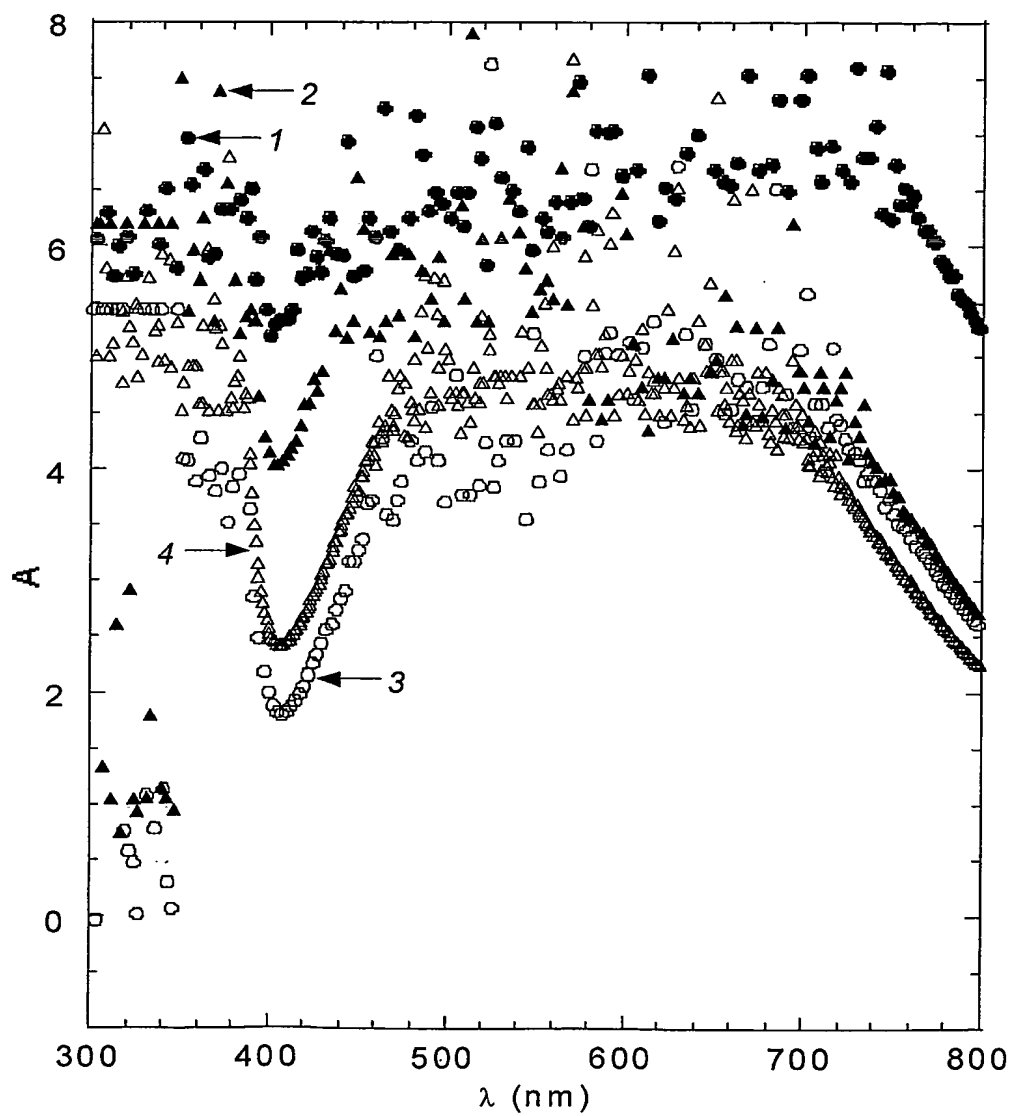
15. Vitrage filtrant le soleil, caractérisé en ce qu'il comprend une plaque de verre recouverte d'une couche de composition selon l'invention sous forme d'un gel.

Fig. 1



BEST AVAILABLE COPY

Fig. 2



BEST AVAILABLE COPY

Fig. 3

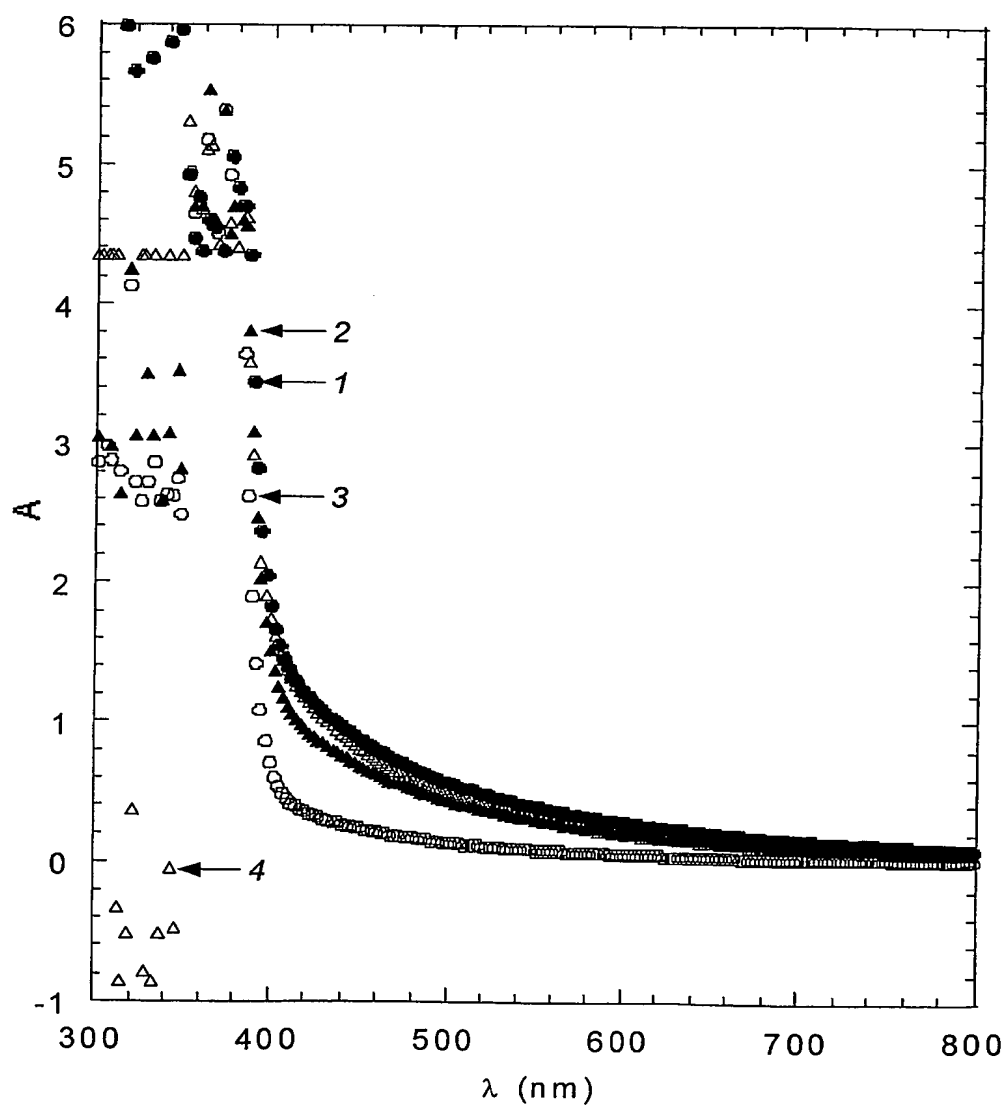


Fig. 4

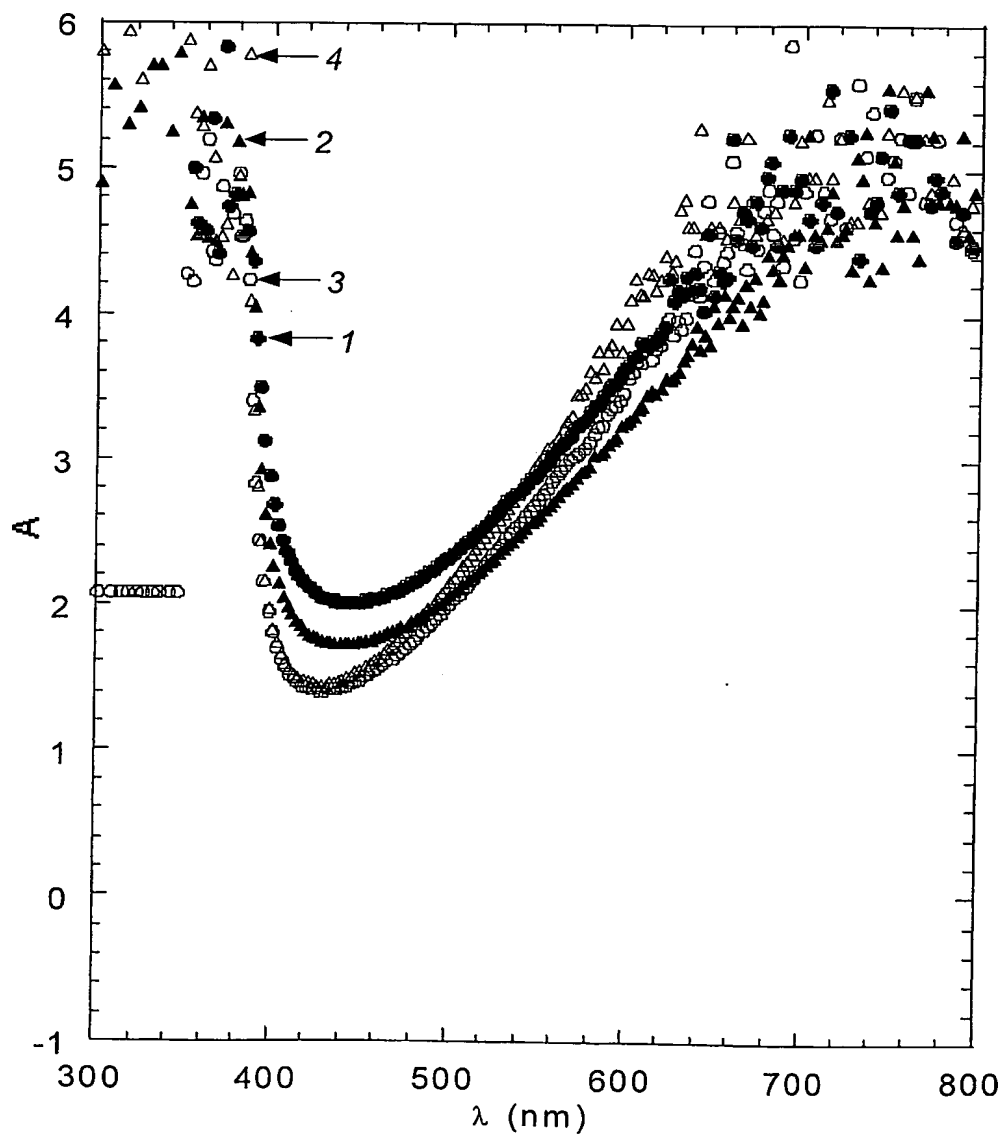


Fig. 5

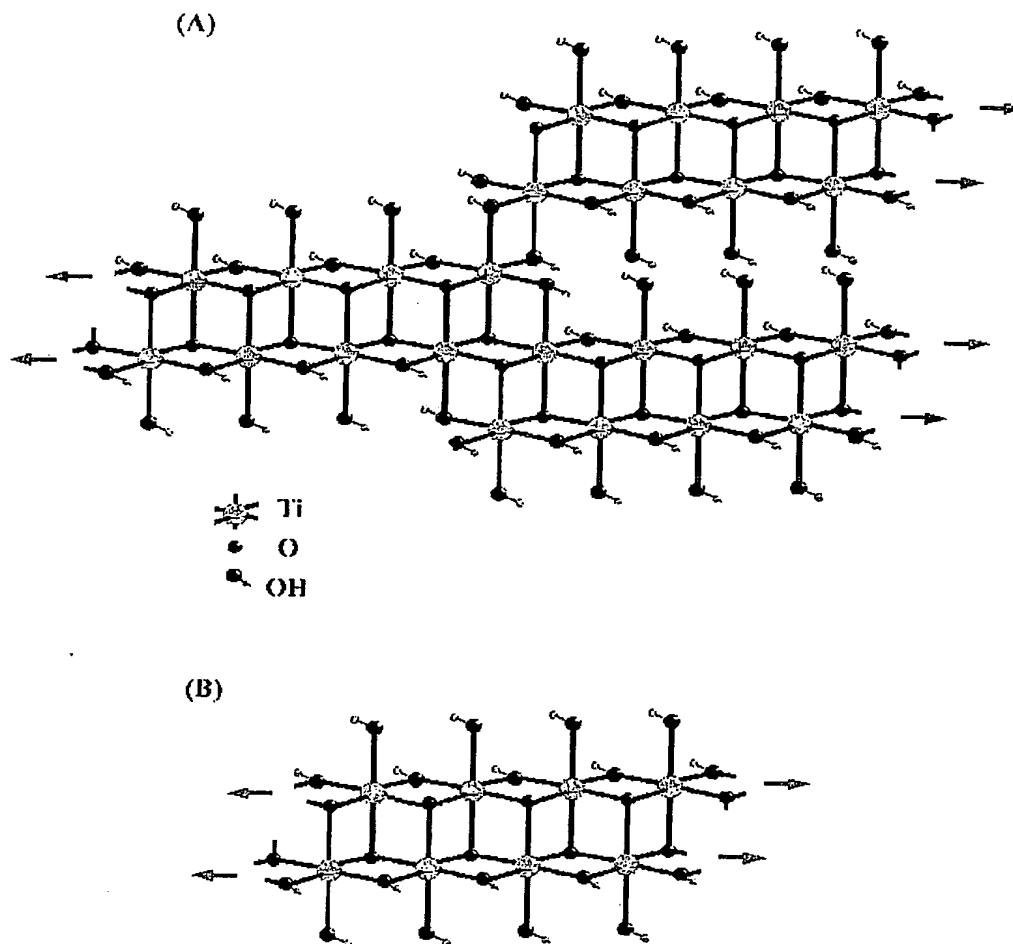
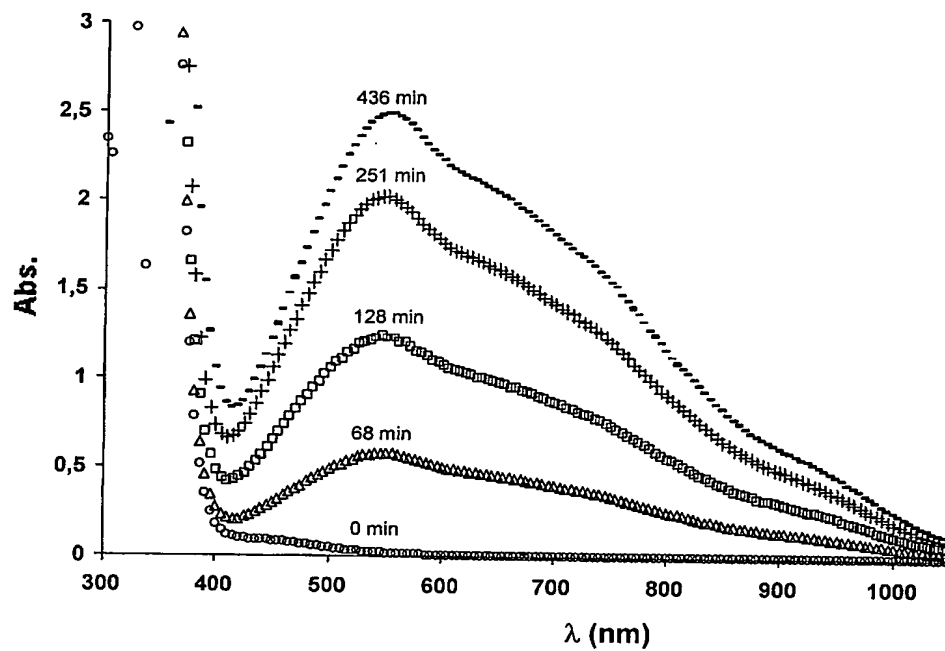
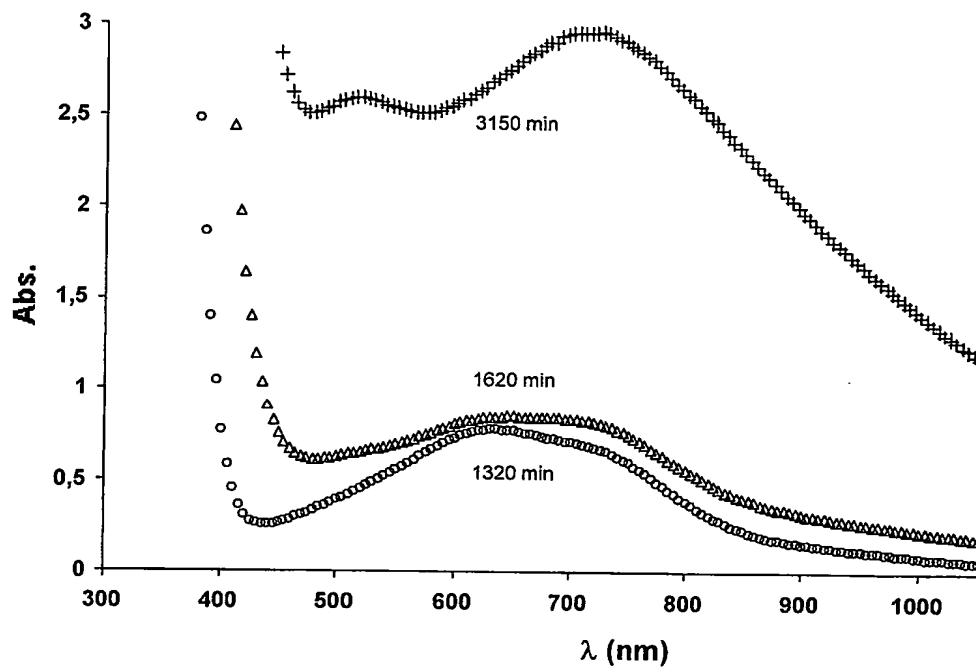


Fig. 6



7/7

Fig. 7



BEST AVAILABLE COPY